BEST AVAILABLE COPY



BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

® Offenlegungsschrift

® DE 41 23 230 A 1

PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: P 41 23 230.5 13. 7.91 Anmeldetag:

Offenlegungstag: 23. 1.92 (51) Int. Cl.5: H 05 B 33/14 H 05 B 33/18 H 05 B 33/22 G 09 F 9/00 // C09K 11/56,11/88, 11/78,11/84,11/86,

11/80,11/64

(3) Unionspriorität: (2) (3) (3)

18.07.90 FI 903633

(71) Anmelder:

Planar International Oy, Espoo, FI

(74) Vertreter:

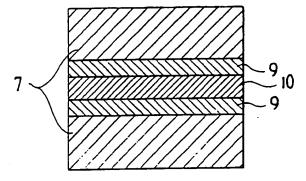
Fuchs, J., Dr.-Ing. Dipl.-Ing. B.Com.; Luderschmidt, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat.; Seids, H., Dipl.-Phys.; Mehler, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Weiß, C., Dipl.-Ing.Univ., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

② Erfinder:

Härkönen, Gitte; Härkönen, Kari, Espoo, FI; Törnqvist, Runar, Helsinki, Fl

(54) Phosphorschicht einer elektrolumineszierenden Komponente

Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Phosphorschichtsystem für eine elektrolumineszierende Anzeige. Die erfindungsgemäße Phosphorschicht setzt sich aus mehreren übereinander geschichteten Grundmatrixmaterialschichten (7) und dazwischen angeordneten aktivatorhaltigen Dopingschichten (9, 10) zusammen. Die aktivatorhaltigen Dopingschichten (9, 10) sind extrem dünn, wodurch Störungen des Kristallwachstums des Grundmatrixmaterials an der Dopingschicht (9, 10) vermieden werden. Die aktivatorhaltige Dopingschicht (9, 10) kann eine tatsächliche Aktivatorschicht (10) und eine Abstimmschicht (9) aufweisen, die zwischen der Grundmatrixmaterialschicht (7) und der tatsächlichen Aktivatorschicht (10) angeordnet ist, wobei die Abstimmschicht (9) die Abstimmung zwischen der Grundmatrixmaterialschicht (7) und der tatsächlichen Aktivatorschicht (10) verbessert. Kraft der geschichteten Struktur ist es möglich, solche Grundmatrix-/Aktivatormaterialpaare zu verwenden, die anderenfalls aufgrund ihrer geringen Effizienz oder schwachen Lichtemissionen nutzlos wären.





Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Phosphorschicht in einer elektrolumineszierenden Komponente gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die Verwendung von Phosphormaterialien in elektrolumineszierenden Anzeigen beruht auf der Lichtemission, die von einem Aktivator, der in einem Grundmatrixmaterial dispergiert ist, bei einer Wellenlänge innerhalb des sichtbaren Bands (ungefähr 380 - 700 nm) 10 erzeugt wird. Das Grundmatrixmaterial muß zur Beschleunigung von Elektronen auf einen zur Erzeugung von sichtbarem Licht notwendigen Energielevel, welcher oberhalb von 2 eV liegt, geeignet sein. Im allgemeinen beeinflußt die kristallographische Umgebung der 15 Aktivatoratome die Effizienz der Lichtemission, das Spektrum der Wellenlängen und die Stabilität. Es sind verschiedene Kombinationen von Grundmatrix- und Aktivatormaterialien mit ihren Emissionsspektren benen durch die Verwendung von diesen Materialpaaren erhältlich: CaS: Eu emittiert rot, ZnS: Mn gelb-orange, ZnS: Tb grün, SrS: Ce blau-grün, ZnS: Tm blau und SrS: Pr weiß.

des Grundmatrixmaterials mit einem Aktivator zur Erzeugung einer homogenen Phase ist, daß das Aktivatoratom oder ein ganzes Emissionszentrum in das Kristallgitter paßt. Diese Kompatibilität wird unter anderem durch den Größenunterschied und durch einen mögli- 30 chen Valenzunterschied zwischen dem Grundmatrixmaterial und den Aktivatoratomen beeinflußt. Das Dotieren von Zinksulfid mit Mangan in kommerziell hergestellten Leuchtanzeigen ist ein Beispiel für ein gutes "Passen" der Aktivatoratome in ein Grundmatrixmateri- 35 al. Dennoch beschränkt die Kompatibilitätsanforderung von Aktivator und Grundmatrixmaterial die Zahl der verfügbaren wechselseitig angepaßten Grundmatrix-/Aktivatormaterialien und führt im allgemeinen zu einer niedrigen Aktivatorkonzentration im Grundmatrixmaterial. Beispielsweise ist das Dotieren von einer Zinksulfidmatrix mit seltenen Erden aufgrund deren Dimensions- und chemischer Inkompatibilität mit dem Kristallgitter des Grundmatrixmaterials schwierig.

te Änderungen in der Kristallinität, in der Orientierung, in Kristallgitterdefekten und den elektrischen Charakteristika des Grundmatrixmaterial, können aufgrund verschlechterter Effizienz und Stabilität zerstörerisch auf die Elektrölumineszenz wirken.

Darüberhinaus kann das Kristallgitter des Grundmatrixmaterials eine unvorteilhafte Umgebung für die Ausbeute der Lichtemission des Aktivators sein. Oft bleibt die Stabilität der Lichtemission aufgrund der thermodynamischen Instabilität des Grundmatrix-/Ak- 55 tivatormaterialsystems gering. Die Emissionseffizienz Grundmatrix-/Aktivatormaterialsystems durch Verwendung unterschiedlicher Coaktivatoren (z. B. SrS: Ce, K, Cl) und/oder komplexerer Emissionszentren (z. B. ZnS: Tb, O, F) verbessert, was aber den- 60 noch die Verarbeitung der Phosphorschicht kompliziert.

Es sind Phosphorschichtstrukturen bekannt, in denen das Grundmatrixmaterial und ein relativ inkompatibles Aktivatormaterial in individuelle Schichten getrennt sind. (Vergleiche Morton, D.C. und Williams, F., "Multi- 65 layer thinfilm electroluminescent display", SID 1981 Digest, Vol. 12/1, Seite 30 bis 31). In der Praxis führt dies zu Multischichtstrukturen, in welchen die genannten

Schichten abwechselnd angeordnet sind. Die aktivatorhaltige Dopingschicht hat eine Mindestdicke von 10-20 nm. Ein Beispiel solch einer Struktur ist ein Phosphorsystem, das aus abwechselnd angeordneten Schichten von dickem Zinksulfid und Y₂O₃: Eu zusammengesetzt ist und eine rote Emission ergibt (vgl. Suyama T., Okamoto K. und Hamakawa Y., "New type of thin film electroluminescent device having a multilayer structure", Appl. Phys. Lett. 41 (1982), Seiten 462 bis 464).

Die Anordnung einer separaten Aktivatorschicht unterbricht das Kristallgitter des Grundmatrixmaterials und verursacht Probleme beim Aufrechterhalten der Kristallinität, der Kristallgröße und Orientierung des Matrixmaterials. Darüberhinaus haben die separaten Aktivatorschichten eine geringe Kristallinität und können sogar amorph sein, was nachteilig für den Elektronentransfer und die Effizienz der Lichtemission ist. In der dicken Aktivatorschicht verlieren Elektronen leicht ihre Energie, liefern so eine niedrige Ausbeute und darkannt. Beispielsweise sind die folgenden Farbemissio- 20 überhinaus ist die Aussendung von Licht nur von einer flachen Schicht an der Grenzfläche zwischen Grundmatrixmaterial und aktivatorhaltiger Dopingschicht möglich.

Probleme beim Dotieren mit einem Aktivator und die Eine fundamentale Voraussetzung für das Dotieren 25 geringe Kristallinität haben die Effizienz der Phosphorschichten und die Gesamthelligkeit der Lichtemission begrenzt.

> Es ist Aufgabe der Erfindung eine hocheffiziente Phosphorschicht bereitzustellen, die auf mehrere unterschiedliche Grundmatrix-/Aktivatormaterialpaare ab-

> Die Erfindung beruht auf dem Dotieren der Phosphorschicht mit einem Aktivator, indem aktivatorhaltige Dopingschichten zwischen den Grundmatrixmaterialschichten angeordnet werden, wobei die Grundmatrixmaterialschichten durch Abstimmschichten getrennt sein können und die aktivatorhaltigen Dopingschichten so atomar dunn sind, daß keine wesentliche Störung der kristallinen Struktur und Orientierung des Grundmatrixmaterials verursacht wird.

> Im einzelnen wird die erfindungsgemäße Phosphorschicht durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruches charakterisiert.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur separaten Durch einen homogen dotierten Aktivator verursach- 45 Optimierung sowohl der Eigenschaften des Grundmatrixmaterials, das wichtig für die Beschleunigung der Elektroden ist, als auch der atomaren Umgebung des Aktivatormaterials geliefert, was wichtig für die Lichtemission ist, dergestalt, daß die Gesamteffizienz des 50 Phosphorsystems verbessert wird. Kraft der vorliegenden Erfindung werden Probleme, die mit dem konventionellen Dotieren eines Grundmatrixmaterials mit einem Aktivator verbunden waren, vermieden und neue Paare von Grundmatrix-/Aktivatormaterialien können auf Phosphorschichtsysteme von hoher Effizienz abgestimmt werden. Erfindungsgemäß wird die Verwendung von hohen relativen Konzentrationen des Aktivators erleichtert.

> Der Kristallinitätsgrad, die Kristallgröße und Orientierung der Grundmatrixmaterialschichten und gleichzeitig des gesamten Phosphorschichtsystems, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, sind den Eigenschaften überlegen, die man entweder durch homogen dotierte Phosphorschicht- oder Multischichtphosphorsysteme aus separaten, dicken Schichten des Grundmatrix- und Aktivatormaterials erhält. Eine weitere erwähnenswerte Verbesserung besteht darin, daß die erfindungsgemäß hergestellte Phosphorsy-

stemstruktur es erlaubt, einen angestrebten Grad der kristallinen Ordnung und eine lokale Kristallstruktur auf atomarer Ebene bei einer tieferen Prozeßtemperatur zu. erreichen, ja sogar ohne separate Wärmebehandlung, als es in Verbindung mit herkömmmlichen Strukturen 5 form der aktivatorhaltigen Dopingschicht 8, die Abmöglich ist.

Durch eine geeignete Anordnung der Abstimmschichten und der aktivatorhaltigen Dopingschichten ist es möglich, Kristalldefekte zu kompensieren, die bei der Aufbringung der Grundmatrixschichten auftreten und 10 deren Ausbreitung über das Kristallgitter zu verhin-

Im folgenden wird die Erfindung detailliert unter Zuhilfenahme der beigefügten Zeichnungen erläutert. In den Figuren zeigen

Fig. 1 die Struktur einer erfindungsgemäßen elektrolumineszierenden Anzeigenkomponente;

Fig. 2 ein detailliertes Diagramm eines Abschnitts der Phosphorschicht (Schnitt A in Fig. 1);

Fig. 3 ein detailliertes Diagramm, das das Dotieren 20 der Phosphorschicht durch Aufbringung einer planaren, dünnen Aktivatormaterialschicht erläutert;

Fig. 4 eine geschichtete Struktur, die auf einem Substrat durch abwechselnd gewachsene Schichten von Grundmatrixmaterial und Zwischenschichten angeord- 25

Fig. 5 ein Diagramm der Ergebnisse von Röntgenbeugungsmessungen für die in Beispiel 1 beschriebene Schichtstruktur;

Fig. 6 ein Diagramm der Helligkeit als Funktion der 30 Anregungsspannung für eine in Beispiel 2 beschriebene elektrolumineszierende Struktur;

Fig. 7 die Abhängigkeit der Helligkeit von der Zahl der aktivatorhaltigen Dopingschichten;

Fig. 8 die Abhängigkeit der Helligkeit von der Dicke 35 der aktivatorhaltigen Dopingschichten.

Die Funktionsprinzipien der in Fig. 1 gezeigten Komponente einer Dünnfilmleuchtanzeige sind ebenso wie die erforderlichen Schichten der Dünnfilmstruktur wohl bekannt. Die Struktur weist ein transparentes Substrat 40 1, z. B. Glas, auf und eine Bodenelektrode 2 vom Dünnfilmtyp, die auf dem Substrat hergestellt ist. Die Bodenelektrode 2 ist aus einem transparenten Material, das über sich die wirklich lumineszierende Dünnfilmstruktur trägt, die übereinstimmend mit dem Diagramm üblicherweise mehrere dünnfilmartige einzelne Schichten einschließen kann, namentlich eine untere Isolierungsschicht 3, eine Phosphorschicht 4 und eine obere Isolie-

Oben auf der elektrolumineszierenden Struktur be- 50 findet sich eine dünnfilmartige (im allgemeinen metallische) obere Elektrode 6. Die Bodenelektrode 2 und die obere Elektrode 6 können beispielsweise die Spalten und Zeilenelektroden der Anzeigenmatrix bilden.

rungsschicht 5.

Ein Abschnitt der Phosphorschicht 4 von Fig. 1 (die 55 umrandete Fläche A im Schaubild) wird genauer in Fig. 2 erläutert. Die Phosphorschicht 4 besteht aus Schichten unterschiedlicher Zusammensetzungen, namentlich Grundmatrixmaterialschichten 7, die zur Beschleunigung der Elektronen dienen, und aktivatorhaltigen Dopingschichten 8, die im Stande sind, Lichtemission zu produzieren. Die aktivatorhaltigen Dopingschichten 8 sind sehr dünn. Ihre Zahl in der erfindungsgemäßen Phosphorschicht 4 ist weder begrenzt noch muß deren Zusammensetzung identisch sein; vielmehr 65 kann zum Erhalt verschiedener Farben eine einzelne Phosphorschicht 4 hergestellt werden, um verschiedene Arten von aktivatorhaltigen Dopingschichten 8 einzu-

schließen und umgekehrt kann eine einzelne aktivatorhaltige Dopingschicht 8 hergestellt werden, um mehrere verschiedene Arten von Aktivatoren zu enthalten.

Die Fig. 3 zeigt eine erfindungsgemäße Ausführungsstimmschichten 9 und tatsächliche Aktivatorschichten 10 aufweist. In Fig. 3 wird eine Situation gezeigt, in der eine tatsächliche Aktivatorschicht 10 zwischen zwei Abstimmschichten 9 angeordnet ist. Im folgenden werden die typischen Abmessungen, Funktionen, Materialauswahl und Herstellung der verschiedenen filmartigen Schichten in allen Einzelheiten erleuchtet. Es soll festgestellt werden, daß die verhältnismäßigen Skalierungen der Fig. 1, 2 und 3 keine wirklichen Abmessungen repräsentieren müssen.

Gemäß der der Erfindung zugrundeliegenden Idee werden Kristallwachstum und -orientierung in der Grundmatrixmaterialschicht 4 trotz der Aktivatordotierung aufrechterhalten. Dies ist Kraft der atomar dünnen Struktur der Abstimmschichten 9 und der tatsächlichen Aktivatorschichten 10 möglich. Aufgrund ihrer extrem flachen Dicke passen sie sich epitaxial ihrer unterliegenden Schicht an, was bedeutet, daß die Kristallstruktur der Grundmatrixmaterialschicht 7 als Substrat wirkt, wobei die Kristallgitterkräfte, verursacht durch Unterschiede der Kristallgitterkonstanten und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den Schichtgrenzflächen, in Spannungen umgewandelt werden, die nicht in schädlichem Ausmaß in Kristalldefekte relaxiert werden.

Typische Dicken der filmartigen Schichten können beispielsweise sein: weniger als 100 nm für die Grundmatrixmaterialschichten 7; weniger als 5 nm, vorzugsweise weniger als 1 nm für die Anpaßschichten 9; und weniger als 5 nm, vorzugsweise 0,5 bis 1 nm für die tatsächlichen Aktivatorschichten 10. Die aus der Anpaßschicht und der tatsächlichen Aktivatorschicht bestehende Aktivatorschicht kann eine Gesamtdicke von 10 nm aufweisen.

Die Grundmatrixmaterialschicht 7 hat die Aufgabe die Elektronen auf einen Energielevel (> 2 eV) zu beschleunigen, der zur Aussendung von sichtbarem Licht ausreicht. Deswegen spielt die Kristallstruktur und Orientierung eine dominierende Rolle bei der Phosphorschicht: Die Dicke der Grundmatrixmaterialschicht 7 kann zur praktischen Realisierung von Anzeigenkomponenten optimiert werden. Ihre minimale Dikke wird durch die mit der Elektronenbeschleunigung und der zulässigen Fläche der Dehnung im Kristallgitter verbundenenen Anforderungen bestimmt.

Die Grundmatrixmaterialschicht 7 muß dick genug sein, um Spannungen zu absorbieren, die in ihrer Kristallstruktur beispielsweise durch die aktivatorhaltigen Dopingschichten 8 hervorgerufen werden. Die obere Grenze für die Dicke der Grundmatrixmaterialschicht 7 erhält man durch die Maximierung der Gesamthelligkeit, der durch die Phosphorschicht 4 verfügbaren Lichtemission (was generell bedeutet, daß eine maximale Zahl von "high-efficiency" aktivatorhaltigen Dopingschichten 8 in der Phosphorschicht 4 ist). Die Grundmatrixmaterialschicht 7 kann von gewünschter Dicke sein, ja in der Praxis ist es vorteilhaft, ihre maximale Dicke gemäß dem Maximalwert der Gesamthelligkeit der geschichteten Struktur einzustellen. Die Dicke der Phosphorschicht 4 wird durch die Anforderungen an die Anzeigenkomponente und ihre Leistungen bestimmt.

Beispiele für zur Verwendung als Grundmatrixmaterial geeignete Materialien sind II-VI-Verbindungen

(z. B. ZnS, CdS und ZnSe) ebenso wie Erdalkalimetallchalkogenide (z. B. MgS, CaO, CaS, SrS und BaS). Das Grundmatrixmaterial kann ebenso als Mischverbindung der oben genannten Materialien hergestellt sein, wie z. B. ZnS_{1-x} Sex oder Ca_{1-x} Sr_xS. Das Grundmatrixmaterial kann mit einem Aktivatormaterial dotiert sein, das die elektrische Charakteristik des Grundmatrixmaterials oder seine Kristallinität nicht im Übermaß reduziert. Solche Aktivatoren sind zum Beispiel isoelektronische Aktivatoren wie Mn2+ in Zinksulfid (ZnS: Mn) oder 10 Eu2+ in Kalziumsulfid (CaS: Eu). Auch andere Aktivatorsorten, die zum Dotieren in niedrigen Konzentrationen in Verbindung mit Coaktivatoren verwendet werden, sind denkbar (z. B. SrS : Ce,K).

Der Zweck der Annaßschicht 9 besteht in der Abstim- 15 mung der unterschiedlichen Kristallstrukturen des unterschiedlichen Schichtmaterials. Die Anpaßschicht ist nicht notwendigerweise homogen zusammengesetzt, sondern kann vielmehr in ihrer Zusammensetzung von ihrer einen Grenzfläche bis zur anderen durch die 20 Schicht hindurch variieren, um die Kristallstrukturen der Grundmatrix und des Aktivatormaterials aufeinander abzustimmen. Weiterhin dienen diese Schichten zum Ausgleichen von Spannungen, die durch Unterschiede in den Kristallgitterparametern und der thermi- 25 schen Ausdehnungscharakteristik hervorgerufen werden. Die Abstimmschicht kann ebenfalls als chemische Pufferschicht wirken, die chemische Reaktionen und Diffusion zwischen der tatsächlichen Aktivatorschicht 10 und der Grundmatrixmaterialschicht 7 verhindert.

Die erfindungsgemäße Anpaßschicht stellt signifikante Vorteile bezüglich der Stabilität der Lichtemission zur Verfügung. Aufgrund der Funktion und des Charakters der Anpaßschicht 9 ist ihre Dicke oftmals maximal auf einige wenige atomare Schichten begrenzt. Geeig- 35 Displaykomponente zu erleuchten. nete Abstimmschichtmaterialien sind diejenigen, die in mehreren unterschiedlichen Kristallstrukturen auftreten können und bei denen Gitterlücken, Zwischengitteratome und gemischte Valenzen existieren können ebenso wie eine Substitution an Gitterplätzen. Die genann- 40 ten Materialien schließen verschiedene Oxide wie zum Beispiel Al₂O₃, TiO₂ und SiO₂ und beispielsweise Materialien mit Spinnell- oder Perovskitstruktur (ZnAl2O4, ZnAl₂S₄, LaAl₀₃ und SrTi₀₃) ein. Die Abstimmschicht kann ebenfalls ein Metallsulfid wie zum Beispiel Al₂S₃ 45 oder CaS enthalten.

Die Abstimmschicht 9 kann ebenfalls als eine Teilschicht der durch Modifikation erhaltenen Grundmatrixmaterialschicht 7 hergestellt sein. Beispiele von durch Substitution erhaltenen festen Lösungen, die als 50 Abstimmschicht 9 agieren können, sind diejenigen, die aus den atomaren Schichten von Zinksulfid gebildet sind. Diese stellen die Abstimmung, mit der Aktivatorschicht zur Verfügung, wobei Zink oder Schwefel ganz oder teilweise durch Calzium, Cadmium, Sauerstoff 55 oder Selen substituiert sind, so daß die Zusammensetzung der Anpaßungsschicht beispielsweise Zn1-xCaxS $Zn_{1-x}Cd_{x}S$ oder $ZnS_{1-x}Se_{x}$ ist. \sim

Die aktivatorhaltige Dopingschicht 8 schließt eine Aktivatorschicht ein, die erfindungsgemäß auf planare 60 Weise dotiert ist. Beispiele für angewendete Aktivatoren sind Mangan (Mn) und seltene Erden wie zum beispiel Cer (Ce), Samarium (Sm), Europium (Eu), Praseodym (Pr), Terbium (Tb) und Thulium (Tm).

Das Grundkristallgitter der aktivatorhaltigen Do- 65 pingschicht 8 wird durch ein sekundäres Matrixmaterial zur Verfügung gestellt, das imstande ist eine hohe Effizienz und gute Stabilität der Emission zu ergeben, wo-

bei das genannte sekundäre Matrixmaterial sogar dielektrisch sein kann. Weiterhin werden keine Anforderungen an seine Löslichkeit in der festen Phase gestellt, d. h. seine direkte chemische und kristallographische Kompatibilität mit der tatsächlichen Grundmatrixmaterialschicht 7. Solche geeignete Materialien sind beispielsweise II-VI-Verbindungen wie Zn0, ZnS oder ZnSe und Erdalkalimetall-Chalcogenide wie MgS, CaS, BaS oder SrS. Auch die Oxide, Oxysulfide oder Sulfide der seltenen Erden sind möglich, wie zum Beispiel Gd₂O₃, Y₂O₂S oder La₂S₃, ebenso Aluminate und Gallate (M, Ln)A10_x und (M, Ln)Ga0_x bei denen M = Zn, Ca, Sr oder Ba und Ln = Y, La, Gd oder Ce ist. Die Aktivatorschicht kann hauptsächlich aus Halogeniden MX2oder LnX3 oder Oxyhalogeniden LnOX zusammengesetzt sein, bei denen M = Ca, Sr, Ba oder Zn und Ln = Y, La, Ce oder Gd und X = F, Cl oder Br ist.

Aufgrund seiner flachen Dicke von nur ein paar Atomschichten wächst die aktivatorhaltige Dopingschicht 8 epitaxial auf ihr Substrat auf. Als Ergebnis des erfindungsgemäßen planaren Dotierkonzeptes kann die lokale Konzentration des Aktivators verglichen mit der tatsächlichen Aktivatorkonzentration gemittelt über das gesamte Volumen der Phosphorschicht 4 sehr hoch sein. Die Aktivator- und Grundmatrixmaterialien sind bekannt, aber der Wert der Erfindung erweist sich in der Möglichkeit neuartige Materialkombinationen zu verwenden und Leuchtphosphormaterialien als "high efficiency" Phosphorschichten 4 in Dünnfilmleuchtanzeigenkomponenten einzusetzen.

Die folgenden Beispiele werden diskutiert, um das typische Verhalten und die Verwendung von erfindungsgemäßen atomar, dünnen planaren Schichten in den Phosphorschichten einer elektrolumineszierenden

Beispiel 1

Auswirkung von dünnen Al₂O₃: Sm-Schichten auf die Kristallinität und Orientierung in einer polykristalli-

nen Zinksulfid-Dünnfilmschicht. Zuerst werden die in Fig. 4 gezeigten geschichteten Dünnfilmstrukturen unter Verwendung des Atomschicht-Epitaxi-Aufbringungsverfahrens (ALE)-Verfahren für dünne Schichten (US-Patent 40 58 430) hergestellt. Demzufolge ist die Grundstruktur der erhaltenen Proben Nx((Schicht 11) + (Schicht 12)) + (Schicht 11), wobei N ein positiver ganzzahliger Multiplikator ist, Schicht 11 Zinksulfid und Schicht 12 mit Samarium dotiertes Aluminiumoxid ist. Glas wird als Substrat 13 verwendet, das Substrat wird während des Prozesses bei 500°C gehalten, und der Druck der inerten Atmosphäre in der Prozeßkammer beträgt 1 mbar. Die Zinksulfidschichten werden aufgebracht, indem Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff als Ausgangsreagenzien verwendet werden, wobei die Schichtwachstumsgeschwindigkeit pro einzelnem ALE-(Atomic Layer Epitaxy) Zyklus ungefähr 1,25 A beträgt. Die Al₂O₃: Sm-Zwischenschichten läßt man unter Verwendung von Aluminiumchlorid, Sm(thd)3Chelat und Wasser als Reagenzien wachsen, wobei ein einzelner ALE-Zyklus sich aus einem AlCl₃-Puls und einem Wasserpuls oder aber aus einem einzelnen Sm(thd)3-Puls und einem Wasserpuls zusammensetzt. Die genannten Al₂O₃: Sm-Zwischenschichten werden so aufgebracht, daß die Bearbeitung einer jeden Zwischenschicht einen SmO -Zyklus einschließt, welches man als letzte Schicht einer jeden Zwischenschicht über einer vorhergehenden Al₂O₃-Schicht

wachsen läßt. Die einzelnen Zinksulfidschichten 11 in allen Beispielen bestehen aus 200 ALE-Zyklen, wodurch sie etwa 250 Å dick werden. Die Dicke der Al₂O₃: Sm-Zwischenschicht variiert in den verschiedenen Beispielen. Man ließ 5 Beispielstrukturen wachsen, deren Zwischenschichten aus 0/0, 1/1, 3/1, 10/1 und 100/1 (Al₂O₃/SmO_x)-ALE-Zyklen bestehen, bei denen die Wachstumsgeschwindigkeit angenähert 0,5 Å pro Zyklus war. Somit ist die erste Probe gleich reinem Zinksulfid. Die positive ganzzahlige Konstante N hat einen 10 Wert 30 in allen Beispielen.

Die Messungen der Röntgenbeugungsdiagramme an den hergestellten Dünnfilmstrukturen liefern die unten beschriebenen Resultate. Peaks in den Röntgenbeugungsdiagrammen aller 5 Proben können anhand der 15 Wurtzitstruktur des Zinksulfids indiziert werden und die Orientierung innerhalb der Strukturen ist stark auf die (00,2) Richtung gerichtet. Die Substrat- oder Zwischenschichten verursachen keine zusätzlichen Peaks in den Röntgenbeugungsdiagrammen. Wie aus Fig. 5 ersicht- 20 lich ist, bleibt die Position des Peaks (2 \text{O} = ungefähr 28,5°), der den (00,2) Reflex repräsentiert im wesentlichen konstant. Die Halbwertbreite A 2 O des Peaks bleibt anfänglich überwiegend konstant (bei ungefähr 0,19°) und verringert sich sogar noch, bis sie anfängt sich 25 mit einem weiteren Anstieg der Schichtdicke zu verbreitern. Die Intensität des Peaks (erhalten aus seiner Fläche oder Höhe) wächst zunächst und nimmt dann ab, um letztendlich dann drastisch abzufallen.

Somit ist bewiesen, daß die Schichtstruktur die hexagonale Kristallstruktur und Orientierung des Zinksulfids trotz der dünnen Zwischen-Al₂O₃: Sm-Schichten beibehält. Nur sehr dicke Zwischenschichten (bei mehr als 10 ALE-Zyklen) sind in der Lage, die Kristallstruktur zu verziehen. Ein ungewöhnliches Phänomen wird darin gefunden, daß eine dünne Zwischenschicht sogar die Kristallordnung der Zinksulfidschichtstruktur verbessern kann und die Kristallorientierung verstärkt.

Beispiel 2

Auswirkung der Aktivatordotierung auf die Elektrolumineszenzcharakteristik der Phosphorschicht.

Zunächst werden die in der Fig. 1 gezeigten Elektrolumineszenzstrukturen hergestellt. Glas wird als trans- 45 parentes Substrat 1 eingesetzt, auf dem eine transparente, gesputterte Bodenelektrode 2 aus Indium-Zinnoxid aufgebracht wird, die eine Dicke von 300 nm hat, und eine dielektrische Dünnfilmschicht 3 aus 300 nm dickem Aluminiumtitanoxid, welche gemäß der ALE-Aufbring- 50 methode hergestellt wird. Die Phosphorschicht 4 läßt man in die in Fig. 2 gezeigte geschichtete Struktur unter Verwendung der ALE-Anordnungsmethode hineinwachsen. Die Grundstruktur der erhaltenen Proben der Phosphorschicht 4 ist Nx((Schicht 7) + (Schicht 8)) + 55 (Schicht 7), worin N ein positiver ganzzahliger Vervielfacher ist, die Grundmatrixmaterialschicht, Schicht 7, Zinksulfid ist und die aktivatorhaltige Dopingschicht, Schicht 8, Terbiumsulfid ist. Während des Verfahrens wird das Substrat bei 500°C gehalten und der Druck der 60 inerten Atmosphähre beträgt I mbar. Die Zinksulfidschichten werden wie in Beispiel 1 aufgebracht, wobei die Schichtwachstumsgeschwindigkeit bei 1,25 Å pro ALE-Zyklus liegt und man die Terbiumsulfidschichten unter Verwendung von Tb(thd)3-Chelat und Schwefel- 65 wasserstoff als Ausgangsreagenzien wachsen läßt, wobei sich jeder ALE-Zyklus aus einem Puls eines jeden Reagenz zusammensetzt und die erreichte Wachstums-

geschwindigkeit ungefähr 0,1 Å pro ALE-Zyklus beträgt. Auf der Phosphorschicht wird eine dielektrische Dünnfilmisolatorschicht 5 aus 300 nm dickem Aluminiumtitanoxid mittels der ALE-Außringmethode hergestellt. Schließlich wird eine metallische obere Elektrodendünnfilmschicht 6 aus 1000 nm dickem Aluminium durch Verdampfungsabscheidung hergestellt. Die Herstellungsverfahren und Charakteristik für die anderen Dünnfilmstrukturen in den Beispielen — mit Ausnahme derjenigen der Phosphorschicht — sind zur Erläuterung des Beispiels nicht wesentlich.

Man ließ 3 beispielhafte Strukturen wachsen, deren Zinksulfidschichten 7 aus a) 10, b) 50 und c) 200 ALE-Zyklen bestand. Entsprechend setzen sich die Terbiumsulfidschichten 8 aus a) 1, b) 5 und c) 20 ALE-Zyklen zusammen. Somit blieb das wechselseitige Mengenverhältnis zwischen Zink und Terbium in den Beispielen konstant. Um eine konstante Dicke der Proben aufrecht zu erhalten, wurde die positive ganzzahlige Konstante N so variiert, daß sie a) 600, b) 120 bzw. c) 30 für die Proben betrug. Messungen von Röntgenbeugungsdiagrammen an den produzierten Dünnfilmstrukturen ergaben die unten beschriebenen Ergebnisse. Alle Proben lieferten die bemerkenswerte Erkenntnis, daß die Terbiumsulfidschicht das Wachstum des Zinksulfidkristallgitters nicht vollständig inhibiert. Dennoch stört eine dichte Anordnung von aktivatorhaltigen Dopingschichten ohne Abstimmschichten die kristalline Ordnung. Mit einem Anstieg der Dicke der Zinksulfidschicht wird die kristalline Perfektion verbessert (\$\Delta\$ 2 \to wird kleiner) und der Grad der Orientierung wird verbessert (die relative Intensität des Peaks bei der (00,2) Richtung steigt). Die ermittelte Terbiumkonzentration war identisch bei ungefähr 1 mol % (Tb/Zn), bei allen Proben über Röntgenstrahlungs-

Mit einem Dickenwachstum der Zinksulfidschicht wird ein signifikanter Wechsel der Abhängigkeit der Helligkeit von der Anregungsspannung bemerkt, wie aus Fig. 6 zu erkennen ist. Eine dickere Zinksulfidschicht führt zu einer stärkeren Abhängigkeit der Helligkeit von der Anregungsspannung. Dies kann der größeren Effizienz der Elektronenbeschleunigung und Übertragung zugeschrieben werden, die aus der verbesserten Kristallinität der Phosphorschicht resultiert. Somit sind die Einsatzmöglichkeiten für die Verwendung der oben beschriebenen Strukturen in elektrolumineszierenden Displaykomponenten stark erweitert.

Beispiel 3

Herstellung einer hellen, grünes Licht emittierenden, elektrolumineszierenden Displaykomponente mittels einer erfindungsgemäßen geschichteten Aktivatordotierung.

Zunächst werden elektrolumineszierende Strukturen, wie in Fig. 1, gezeigt hergestellt. Mit der Ausnahme, daß die Phosphorschicht 4, das Substrat und die Dünnfilmmaterialien genauso wie deren Dicken und Charakteristika den in Beispiel 2 angewendeten entsprechen. Unter Verwendung des ALE-Verfahrens läßt man die Phosphorschicht 4, entsprechend den in den Fig. 2 und 3 gezeigten Prinzipien, in eine geschichtete Struktur mit abwechselnder Reihenfolge von Grundmatrixmaterialschichten 7, tatsächlichen Aktivatorschichten 10 und den Abstimmschichten 9 wachsen. Somit ist die Grundstruktur der erhaltenen Phosphorschicht 4 Nx((Schicht 7) + (Schicht 9) + (Schicht 10) + (Schicht 9)) + (Schicht 7), wobei die Grundmatrixmaterialschicht,

Schicht 7, Zinksulfid ist, die aktivatorhaltige Dopingschicht, Schicht 10, Terbiumsulfid ist, und die Abstimmschicht, Schicht 9, Zinkaluminiumoxid ist. Während des Verfahrens wird das Substrat bei 500°C gehalten und der Druck der inerten Atmosphäre beträgt 1 mbar. Die Zinksulfidschichten werden auf diesselbe Weise wie in Beispiel 1 aufgebracht und die Terbiumsulfidschichten auf diesselbe Weise wie in Beispiel 2. Man läßt die Zinkaluminiumoxidschichten unter Verwendung von Zinkchlorid, Aluminium chlorid und Wasser als Ausgangsrea- 10 genzien wachsen, wobei sich ein ALE-Zyklus aus aufeinanderfolgenden Pulsen von AlCl2, H2O, ZnCl2, H2O, AlCl₃ und H₂O zusammensetzt. Die erreichte Wachstumsgeschwindigkeit beträgt ungefähr 1,5 Å pro ALE-Zyklus. Herstellungsverfahren und Charakteristika von 15 anderen Dünnfilmstrukturen in den Beispielen, mit Ausnahme derjeniger der Phosphorschicht, sind für das Verständnis des Beispiels nicht wesentlich.

Man ließ 3 Beispielstrukturen wachsen, deren Zinksulfidschichten 7 aus a) 100, b) 200 und c) 300 ALE-Zyklus einen Satz von Ca(thd)2, H₂S, Zn klen zusammengesetzt sind. Die aktivatorhaltigen Dopingschichten 8 werden identisch für alle Beispiele produziert. Die aktivatorhaltigen Dopingschichten 8 bestehen aus 30 ALE-Zyklen von Terbiumsulfid, und die Abstimmschichten 9 weisen einen einzigen ALE-Zyklus 25 Beispiele nicht wesentlich. Wan läßt 3 Beispielstrustante N so variiert, daß sie a) 60, b) 30 bzw. c) 20 für die Proben beträgt.

Messungen von Röntgenbeugungsdiagrammen an 30 den produzierten Dünnfilmstrukturen ergeben die unten beschriebenen Resultate. Alle drei Proben weisen eine zumindest ebenso gute Kristallinität wie die von reinem Zinksulfid auf. Somit unterbindet die aktivatorhaltige Dopingschicht nicht das Wachstum des Zinksul- 35 fidkristallgitters. Messungen der Abhängigkeit der Helligkeit von der Anregungsspannung beweisen die vorteilhafte elektrolumineszierende Charakteristik der Struktur, namentlich eine starke Abhängigkeit der Helligkeit von der Anregungsspannung, ebenso eine hohe 40 Effizienz der Lichtemission. Dies führt zu hoher Gesamthelligkeit der elektrolumineszierenden Struktur und zur Stabilität der Emission. Die Helligkeitsmessungen bei 35 V oberhalb der Schwellenspannung sind in Fig. 7 gezeigt. Die Gesamthelligkeit ist linear proportional zur Anzahl von aktivatorhaltigen Dopingschichten im Phosphorschichtsystem. Das erfindungsgemäße schichtweise Aktivatordopingverfahren erreicht eine signifikante Verbesserung in der Intensität und Stabilität der Emission über ein homogen dotiertes Phosphor- 50 gesetzt werden. schichtsystem.

Beispiel 4

Herstellung einer hellen, rotes Licht emittierenden, 55 weicht. elektrolumineszierenden Displaykomponente mittels eines erfindungsgemäßen schichtweisen Aktivatordopings.

Zuerst wird die in Fig. 1 gezeigte elektrolumineszierende Struktur hergestellt. Mit der Ausnahme, daß die 60 Phosphorschicht 4, das Substrat und Dünnfilmmaterialien ebenso wie deren Dicken und Charakteristika identisch mit den in Beispiel 2 verwendeten sind. Unter Verwendung der "Atomic Layer Epitaxy" (ALE-Verfahren) läßt man die Phosphorschicht 4, gemäß den in den Fig. 2 and 3 gezeigten Prinzipien, in eine schichtweise Struktur wachsen, mit abwechselnder Reihenfolge der Grundmatrixmaterialschichten 7, der tatsächlichen Ak-

tivatorschichten 10 und der Abstimmschichten 9. Somit ist die Basisstruktur der erhalten Phosphorschicht 4 Nx((Schicht 7) + (Schicht 9) + (Schicht 10) + (Schicht 9)) + (Schicht 7), wo die Grundmatrixmaterialschicht, Schicht 7, Zinksulfid ist, die tatsächliche Aktivatorschicht, Schicht 10, ist Yttriumoxid dotiert mit Europium, und die Abstimmschicht, Schicht 9. ist Zinksulfid dotiert mit Kalzium. Während des Verfahrens wird das Substrat bei 500°C gehalten und der inerte Atmosphärendruck ist 1 mbar. Die Zinksulfidschichten werden wie in Beispiel 1 aufgebracht. Die tatsächlichen Aktivatorschichten läßt, man unter Verwendung Y(thd)3-und Eu(thd)3-Chelaten und Wasser als Ausgangsreagenzien wachsen, wobei sich ein ALE-Zyklus aus aufeinanderfolgenden Pulsen von Y(thd)3, H2O, Eu(thd)3, H2O, Y(thd)3 und H2O zusammensetzt. Die erreichte Wachstumsgeschwindigkeit ist ungefähr 0,3 Å pro ALE-Zyklus. In der Anpaßschicht 9 weist jeder ALE-Zyklus einen Satz von aufeinanderfolgenden Pulsen von Ca(thd)2, H2S, ZnCl2 und H2S auf. Die Wachstumsrate ist ungefähr 1 Å pro ALE-Zyklus. Herstellungsmethoden und Eigenschaften der anderen Dünnfilmstrukturen in den Beispielen, mit Ausnahme derjenigen der Phosphorschicht, sind für das Verständnis der

Man läßt 3 Beispielstrukturen wachsen, deren tatsächliche Aktivatorschichten aus a) 10 b) 20 und c) 30 ALE-Zyklen von mit Europium dotiertem Yttriumoxid zusammengesetzt sind. Die Zinksulfidschichten 7 werden auf identische Weise für alle Proben hergestellt, so daß sie 200 ALE-Zyklen enthalten. Die Abstimmschichten 9 weisen 5 ALE-Zyklen von einer Verbindung auf, in der ein Anteil des Zinks im Zinksulfid mit Kalzium substituiert ist.

Wenn die Röntgenbeugungsdiagrammen der Dünnfilmstrukturen gemessen werden, wird es offensichtlich, das die aktivatorhaltige Dopingschicht das Wachstum oder die Orientierung des Zinksulfidkristallgitters nicht beendet. Die Aussendung roten Lichts von der elektrolumineszierenden Struktur steigt mit dickeren, aktivitatorhaltigen Dopingschichten, wie in Fig. 8 gezeigt, an.

Während der Phosphorschichtsystem 4-Aufbau der Erfindung in der obigen Beschreibung lediglich in Verbindung mit der Leiter-Isolator-Phosphor-Isolator-Leiter Struktur gemäß Fig. 1 angewendet wird, ist die Verwendung einer Phosphorschicht in Übereinstimmung mit der Grundidee der Erfindung nicht darauf beschränkt, sondern vielmehr kann sie auch in anderen Arten von elektrolumineszierenden Komponenten eingesetzt werden.

Die vorgeschlagene Auswahl von Materialien soll nicht so verstanden werden, daß die Verwendung anderer denkbarer Arten von Grundmatrix-/Aktivatormaterialsystemen vom Anwendungsgebiet der Erfindung abweicht

Patentansprüche

1. Phosphorschicht (4) einer elektrolumineszierenden Komponente, mit übereinandergeschichteten Grundmatrixmaterialschichten (7) und aktivatorhaltigen Dopingschichten (8), die abwechselnd zwischen den Grundmatrixschichten angeordnet sind, so daß es zumindest zwei Grundmatrixmaterialschichten (7) und zumindest eine aktivatorhaltige Dopingschicht (8) gibt, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der aktivatorhaltigen Dopingschichten (8) maximal 10 nm ist, wodurch sie hinreichend

dünn sind um das Kristallstrukturwachstum der Grundmatrixmaterialschichten (7) im wesentlichen nicht zu stören.

2. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktivatorhaltige Dopingschicht (8) tatsächliche Aktivatorschichten (10) aufweist, so daß es zumindest eine tatsächliche Aktivatorschicht (10) gibt.

3. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktivatorhaltige Doping- 10 schicht (8) übereinandergeschichtete 'Abstimmschichten (9) und tatsächliche Aktivatorschichten (10) aufweist, so daß es zumindest eine Abstimmschicht (9) und zumindest eine tatsächliche Aktivatorschicht (10) gibt.

4. Phosphorschicht (4) nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der tatsächlichen Aktivatorschicht (9) maximal 5 nm,

vorzugsweise 1 nm ist.

5. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 3, dadurch 20 gekennzeichnet, daß die Dicke der Abstimmschicht (9) maximal 5 nm, vorzugsweise 0,5 bis 1 nm ist.

6. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mindestens zwei verschiedene Arten von Aktivatoren enthält.

7. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht zumindest zwei aktivatorhaltige Dopingschichten (8) aufweist, die unterschiedliche Arten von Aktivatoren enthalten.

8. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch 30 gekennzeichnet, daß die Grundmatrixmaterialschicht (7) eine II-VI-Verbindung, vorzugsweise Zinksulfid (ZnS), oder beispielsweise, Zinkselenid (ZnSe), Kadmiumsulfid (CdS) oder ein Erdalkalimetallchalcogenid wie zum Beispiel Kalziumsulfid 35 (CaS), Strontiumsulfid (SrS) oder eine gemischte Verbindung daraus wie zum Beispiel ZnS_{1-x}Se_x oder Ca_{1-x}Sr_xS ist.

9. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundmatrixmaterial- 40 schicht (7) mit Cer dotiertes Strontiumsulfid (SrS:Ce), mit Mangan dotiertes Zinksulfid (ZnS: Mn) oder mit Europium dotiertes Kalziumsulfid (CaS : Eu) ist.

10. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 1, dadurch 45 gekennzeichnet, daß die Aktivator enthaltende Dopingschicht (8) Mangan' (Mn) oder seltene Erden wie zum Beispiel Cer (Ce), Samarium (Sm), Europium (Eu), Praseodym (Pr), Terbium (Tb) oder Thulium (Tm) als Aktivator enthält.

11. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die tatsächliche Aktivatorschicht (10) aus einer II-VI-Verbindung wie ZnS, ZnSe oder CdS, oder einem Erdalkalimetall-Chalkogenid wie zum Beispiel MgS, CaO, CaS, SrS oder 55 BaS, dotiert mit dem Aktivator, ist.

12. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die tatsächliche Aktivatorschicht (10) im wesentlichen aus einem Seltenerdenoxid Ln2O3 ist, in dem Ln u. a. Sc, Y oder Gd 60 sein kann, aus einem Seltenerdensulfid Ln2S3, in dem Ln u. a. Y oder La ist, oder aus einem Seltenerdenoxisulfid Ln₂O₂S, in dem Ln u. a. Y, La oder Gd ist, dotiert mit dem Aktivator.

13. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 10, dadurch 65 gekennzeichnet, daß die tatsächliche Aktivatorschicht (10) im wesentlichen aus einem Aluminat (M,Ln)AlOx oder Gallat (M,Ln)GaOx ist, in welchem M u. a. Zn, Ca, Sr oder Ba und Ln Y, La, Gd oder Ce ist, dotiert mit dem Aktivator.

14. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die tatsächliche Aktivatorschicht (10) im wesentlichen aus einem Halogenid MX2 oder LnX3 oder einem Oxyhalogenid LnOX ist, in welchem M u. a. Ca, Sr oder Ba ist; Ln ist Y, La, Gd oder Ce; und X ist F, Cl oder Br, dotiert mit dem Aktivator.

15. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstimmschicht (9) aus einem Metallsulfid ist, u. a. Aluminumsulfid (Al₂S₃), Kalziumsulfid (CaS) oder Zinkaluminium Spinell (ZnAl₂S₄).

16. Phosphorschicht (4) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstimmschicht (9) ein gemischtes Material ist, aufweisend ein geeignetes Grundmatrixmaterial, welches teilweise substituiert ist, wobei das geeignete Grundmatrixmaterial und die Substituenten u. a. Zinksulfid und Kalzium und $(Zn_1 - xCa_xS)$ Zinksulfid Kadmium Zinksulfid $(Zn_{1-x}Cd_{x}S)^{\epsilon}$ oder und Selen $(ZnS_{1-x}Se_{x})$ sind.

17. Phosphorschicht (4) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (7, 8, 9, 10) der Phosphorschicht (4) in solchen atomaren Schichten aufgebracht sind, die unter Verwendung u. a. der Atomic Layer Epitaxy-Methode oder Molecular Beam Epitaxy-Methode

erhalten werden können.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

– Leerseite –

Nummer:

Int. Cl.⁵: Offenlegungstag: DE 41 23 230 A1 H 05 B 33/14 23. Januar 1992

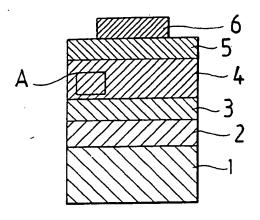


Fig.1

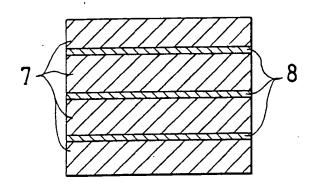


Fig. 2

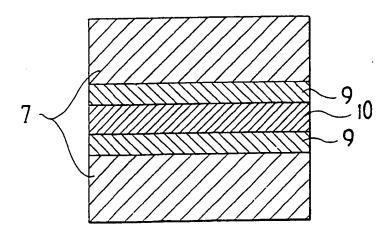


Fig.3

Nummer: Int. Cl.⁵:

Offenlegungstag:

DE 41 23 230 A1 H 06 B 33/14

23. Januar 1992

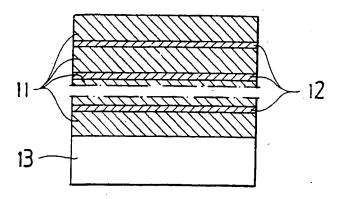


Fig.4

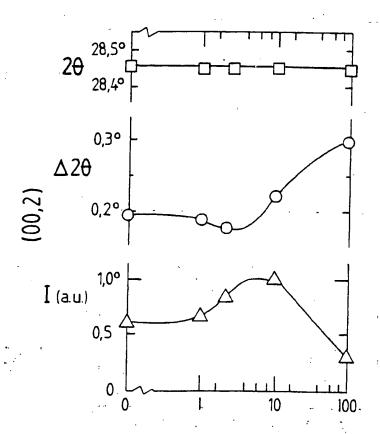


Fig.5

Anzahl der Schichten 12

Nummer:

Int. Cl.⁵: Offenlegungstag: DE 41 23 230 A1 H 05 B 33/14

23. Januar 1992

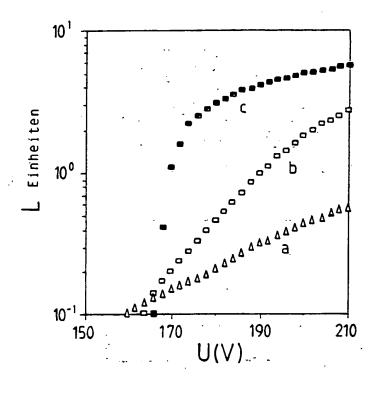


Fig.6

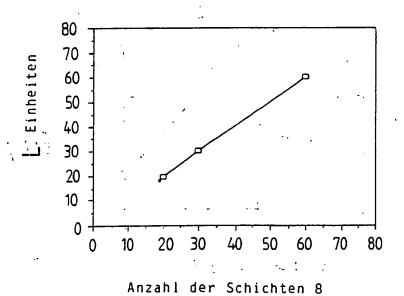


Fig.7

Nummer: Int. Cl.⁵:

Offenlegungstag:

DE 41 23 230 A1 H 06 B 33/14 23. Januar 1992

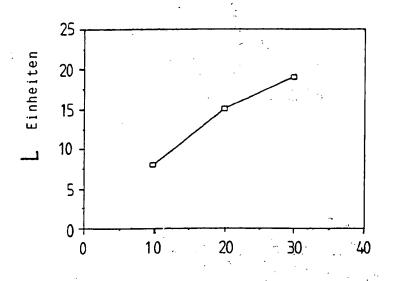


Fig.8

Anzahl der Schichten 10

Nummer: Int. Cf.⁵: Offenlegungstag: DE 41 23 216 A1 H 06 8 32/14 23. Januar 1992

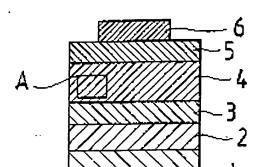


Fig.1

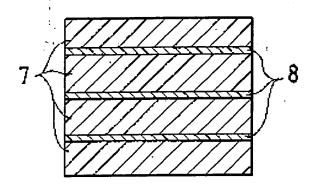


Fig.2

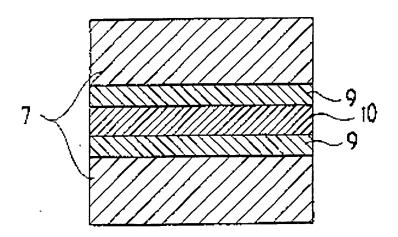


Fig.3

Nummer: Int. CL⁸:

Offenlegungstag:

DE 41 23 230 A1 H 06 B 33/14 23. Januar 1992

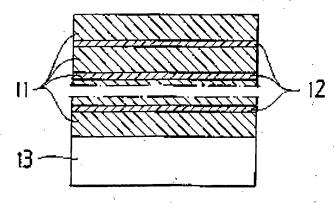


Fig.4

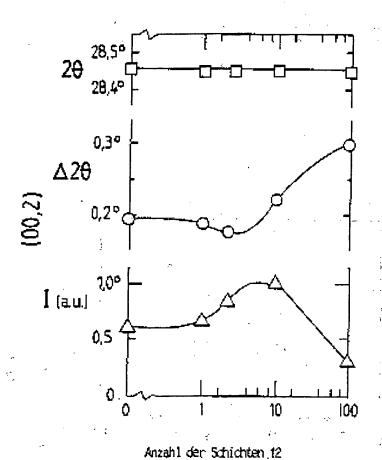


Fig.5

Nummer: Int. Cl.⁵:

Offenlegungstag:

DE 41 23 236 A' H 06 B 33/14 23, Januar 1992

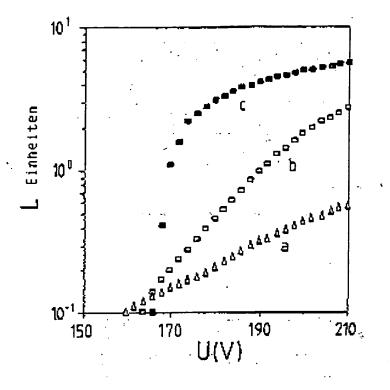


Fig.6

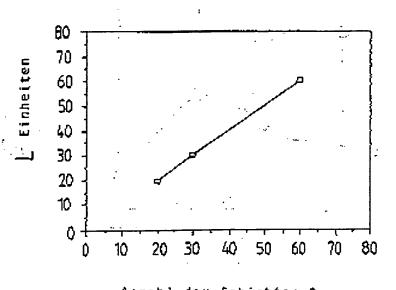


Fig.7

Nummer: Int. Cl.*:

Offenlegungstag:

DE 41 23 230 A1 H 05 B 33/14 23, Januar 1982

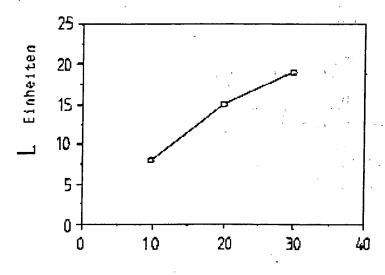


Fig.8

Anzahl der Schlichten 10

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (Light)